UNIVERSITE DE MONTPELLIER. — FACULTE DE PHARMACIE N° 131

QUELQUES RECHERCHES

SUR LES

EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

THÈSE

Presentee et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le Juin 1923

PAR

Jean SERRE

PHARMACIEN DE 1re CLASSE
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE MONTPELLIER (CONCOURS 1920)
EX-PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
LAUREAT DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
PRIX DE LA VILLE DE MONTPELLIER

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier (Mention Pharmacie)

JURY : MM ASTRUC, Professeur, *Président*.
TARBOURIECH, Professeur
CANALS chargé d'agrégation. *Assesseurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE
3, Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson.

1923

QUELQUES RECHERCHES

SUR LES

EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535710_0114

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER. — FACULTÉ DE PHARMACIE N° 131

QUELQUES RECHERCHES

SUR LES

EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le Juin 1923

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PAR

Jean SERRE

PHARMACIEN DE 1re CLASSE
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE MONTPELLIER (CONCOURS 1920)
EX-PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
PRIX DE LA VILLE DE MONTPELLIER

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier (Mention Pharmacie)

JURY : MM. ASTRUC, Professeur, *Président*.
TARBOURIECH, Professeur. } *Assesseurs*.
CANALS, chargé d'agrégation. }

MONTPELLIER
IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE
3, Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson.

1923

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.	G. MASSOL (✻, I. P. ✪) . . .	*Doyen.*
	A. ASTRUC (I. P. ✪).	*Assesseur.*
	GILLET (✻, ✠, A. ✪). . . .	*Secrétaire.*
	GOT (I. P. ✪) et IZARD (I. P. ✪)	*Secrétaires honoraires.*

PROFESSEURS

MM.	G. MASSOL (✻, I. P. ✪) . . .	*Physique appliquée.*
	H. IMBERT (I. P. ✪)	*Analyse chimique.*
	H. FONZES-DIACON (✻, I. P. ✪, ★).	*Chimie minérale.*
	A. ASTRUC (I. P. ✪).	*Pharmacie galénique et industrielle.*
	HOLLANDE (I. P. ✪)	*Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*
	P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ✪)	*Chimie organique.*
	A. JUILLET (I. P. ✪)	*Matière médicale.*

PROFESSEURS HONORAIRES

M. F. JADIN (✻, I. P. ✪), doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

L. COURCHET (✻, I. P. ✪) et ASTRE (I. P. ✪)

CHARGÉS DE COURS

MM.	H. IMBERT (I. P. ✪).	*Toxicologie.*
	A. ASTRUC (I. P. ✪)	*Hydrologie.*
	P.-J. TARBOURIECH (✻, I P ✪)	*Chimie biologique.*
	A. JUILLET, (I. P. ✪) . . .	*Zoologie.*
	M.-A. FAUCON (✻, C. ✠, A. ✪, ★)	*Pharmacie chimique.*
	E. CANALS	*Botanique cryptogamique.*
	L. EMBERGER	*Botanique.*
	MOYE, pr. Fac. Droit (✻, I. P. ✪)	*Législation pharmaceutique.*

AGRÉGÉS

MM. M.-A. FAUCON (✻, C. ✠, A. ✪, ★).

E. CANALS, chargé d'agrégation.

L. EMBERGER, chargé d'agrégation.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM.	M.-A. FAUCON (✻, C. ✠ A. ✪, ★)	*Physique.*
	L. FARRÉ (A. ✪)	*Chimie et Pharmacie.*
	E. DALMIER.	*Histoire naturelle.*

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE ALBERT

J. SERRE.

A MA FEMME

A MA MÈRE

A MA SŒUR BERTHE ET A MON FRÈRE PAUL

A TOUS LES MIENS

J. SERRE.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR ASTRUC

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TARBOURIECH

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MONSIEUR CANALS

DOCTEUR ÈS SCIENCES

CHARGÉ D'AGRÉGATION

J. SERRE.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 11

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — *Dosage des essences dans les eaux distillées aromatiques* 17

1° Procédé de Ranwez. Essai critique 17

2° Procédé de Ranwez modifié 26

CHAPITRE II. — *Applications du procédé de Ranwez modifié à la détermination de la teneur en essence de quelques eaux distillées aromatiques* 29

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — *Quelques indices des eaux distillées aromatiques* 33

1° Indice d'acidité 33

2° Indice d'iode 34

3° Indice de permanganate 40

CHAPITRE II. — *Application à la détermination de ces indices dans quelques eaux distillées aromatiques*. 44

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE UNIQUE. — *Influence de la conservation des eaux distillées aromatiques sur la teneur en essence et sur les indices étudiés* 45

CONCLUSIONS 53

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE 55

QUELQUES RECHERCHES

SUR LES

EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

INTRODUCTION

Le Codex donne des Eaux distillées la définition suivante: « Les *Eaux distillées* ou *Hydrolats* sont des eaux eaux chargées par la distillation des principes volatils des végétaux. Ces principes sont le plus ordinairement des essences, quelquefois accompagnées d'acides volatils, tels les acides acétique, cyanhydrique, valérianique, etc.. ». Le Codex indique ensuite les modes de préparation de ces Eaux distillées, puis les caractères auxquels elles doivent répondre; mais, sur ce dernier point, notre Pharmacopée est extrêmement brève; voici d'ailleurs ce qu'elle exige: « Les Eaux distillées doivent être incolores, non floconneuses, exemptes d'odeur empyreumatique; elles ne doivent pas renfermer de sels calcaires ou métalliques, ni d'acides inorganiques. Elles doivent enfin, le plus souvent, posséder l'odeur des plantes employées à les préparer ». Le Codex fait cependant une exception pour l'Eau distillée de laurier-cerise pour laquelle il indique un essai

basé sur le dosage de l'acide cyanhydrique total contenu dans cet hydrolat. Mais, pour toutes les autres Eaux distillées, notre Pharmacopée se base surtout sur des caractères purement organoleptiques pour apprécier leur valeur et indique simplement de rechercher une falsification banale (addition d'eau ordinaire calcaire) et les sels métalliques qui pourraient provenir de l'attaque des appareils.

Il est évident que l'essai des Eaux distillées ainsi effectué est insuffisant, car nombreuses et faciles sont les falsifications auxquelles est sujette cette forme pharmaceutique: on peut diminuer la proportion de plante indiquée par notre Formulaire, ou, ce qui revient au même, diluer l'eau distillée officinale avec de l'eau distillée simple. Il est fréquent de trouver une eau de fleurs d'oranger falsifiée par mélange avec de l'eau de feuilles; il est rare cependant qu'il y ait substitution totale, car la fraude serait trop facile à dépister. De même l'eau de rose est souvent falsifiée avec l'eau de feuilles de géranium; ici encore il n'y presque jamais substitution totale, l'odeur seule permettant alors de différencier les deux eaux. Enfin, les Eaux distillées commerciales sont fréquemment de simples solutions d'essence dans l'eau distillée simple, solutions obtenues en s'aidant d'un intermède, tels le kaolin, le carbonate de magnésie, etc.

Ainsi, le Codex nous laisse sans moyens de contrôle devant beaucoup de falsifications; cependant de nombreux auteurs se sont occupés de cette question et ont tâché de donner pour les Eaux distillées aromatiques quelques modes d'essai.

Certains se sont basés sur le résidu fixe qui devrait être nul théoriquement; c'est d'ailleurs ce qu'exige le Codex pour l'Eau de fleurs d'oranger et la plupart des Pharmacopées étrangères pour toutes leurs Eaux distil-

lées. Cependant, on est obligé d'adopter une certaine tolérance, à la condition que ce résidu fixe ne renferme pas de sels de métaux lourds, décelables par le sulfure ammonique.

Les Eaux distillées aromatiques doivent posséder une réaction acide à la phénol-phtaléine; une alcalinité indiquerait que l'eau examinée est altérée ou qu'elle a été préparée artificiellement en s'aidant d'un adjuvant à réaction alcaline.

Certaines Eaux distillées possèdent la propriété de former avec l'iode des combinaisons incolores, sans action sur l'amidon. Lepage, puis Duregazzi [7] (1) se sont basés sur cette propriété pour indiquer un mode d'essai des hydrolats. Nous aurons l'occasion dans le cours de notre travail d'examiner cet essai et de dire ce qu'il faut en penser.

Gobley [9] a indiqué un réactif acide permettant de différencier l'eau de fleurs d'oranger de l'eau de feuilles; mais ce réactif ne donnant pas le moyen de déceler un mélange ne présente que peu d'intérêt.

On a également préconisé la réduction des sels d'or ou d'argent, mais ces réactions n'ont que peu de valeur.

Des réactifs sulfo-carbazotique et acéto-carbazotique ont été proposés par Viron [21], réactifs donnant avec les eaux distillées aromatiques des précipitations et des colorations variées, qui permettraient de différencier des eaux voisines; mais, certaines eaux anciennes ne présentent pas les caractères signalés.

Ranwez [19] a indiqué un procédé de dosage des essences dans les hydrolats: l'essence est enlevée à l'eau distil-

(1) Les nombres entre crochets se rapportent à l'index bibliographique.

lée par l'éther; la solution obtenue desséchée est évaporée en présence d'huile d'olive qui retient l'essence; on maintient à l'étuve jusqu'à poids constant. Dans un chapitre de notre thèse nous ferons l'étude critique de ce procédé et nous indiquerons quelles modifications nous avons dû y apporter.

Enfin, Goutal [10] a donné le point cryoscopique d'un grand nombre d'eaux distillées.

Ainsi, les réactions indiquées par les différents auteurs ne sont généralement pas exemptes de sérieuses critiques et les caractères organoleptiques restent encore les meilleurs pour apprécier la valeur des eaux distillées aromatiques. Une exception doit être faite pour l'eau de laurier-cerise, pour laquelle le dosage de l'acide cyanhydrique, son principe actif, est indiqué par le Codex.

Sur les conseils de M. le Professeur Astruc, j'ai essayé de rendre plus précis certains modes d'essai des eaux distillées; j'ai été ainsi amené à étudier le procédé de dosage des essences de Ranwez et après avoir mis en évidence les difficultés opératoires et les erreurs qu'il comportait, à le modifier. Cette étude et l'application du procédé modifié à la détermination de la teneur en essence de quelques eaux distillées aromatiques constituera la première partie de notre travail; elle a été exposée dans une note de prise de date, au Congrès de l'A. F. A. S. en 1922 (1).

Dans une deuxième partie, je préciserai certains modes d'essai déjà signalés et en indiquerai un nouveau. Je dé-

(1) A. Astruc et J. Serre: Dosage des essences dans les eaux distillées aromatiques. *Congrès de l'A. F. A. S., Montpellier, juillet* 1922, et *Bull. de pharm. du Sud-Est, décembre* 1922.

terminerai ainsi trois indices dans ces mêmes eaux : indice d'acidité, indice d'iode et indice de permanganate (1).

Dans une dernière partie, j'étudierai l'influence de la conservation des eaux distillées aromatiques sur la teneur en essence et sur les indices précédents.

Avant d'aborder mon sujet, je tiens à remercier Monsieur le Professeur Astruc de la paternelle bonté dont il fit toujours preuve à mon égard. Tout jeune étudiant, il m'accueillit comme élève dans son laboratoire ; plus tard, il me fit l'honneur de me confier les fonctions de préparateur ; et, pendant les trois années que je passais ainsi dans ce « labo » aimé, dans cette atmosphère vraiment familiale, il ne cessa de me témoigner un intérêt dont je fus toujours très touché et ne me refusa jamais ses judicieux conseils. Je ne sais vraiment comment lui exprimer ici ma profonde gratitude.

Ma reconnaissance va également vers Monsieur Canals, Docteur ès Sciences, chargé d'Agrégation. J'ai toujours travaillé sous sa direction durant toutes mes études universitaires : d'abord à l'Hôpital où il était chef interne, puis pharmacien-chef intérimaire pendant que je débutais à l'internat ; enfin à la Faculté où il m'introduisit dans le laboratoire de Pharmacie Galénique. En toutes circonstances, il me prodigua ses leçons et ses conseils et je lui en suis vivement reconnaissant.

Je remercie également Monsieur le Professeur Tarbouriech, Chevalier de la Légion d'Honneur, d'avoir bien voulu faire partie de mon Jury de Thèse et d'avoir tou-

---

(1) Voir également : A. Astruc, E. Canals et J. Serre : Quelques indices des eaux distillées aromatiques. *Congrès de l'A. F. A. S., Montpellier, juillet* 1922, et *Bull. de pharm. du Sud-Est décembre* 1922

jours fait preuve à mon égard de la plus grande bienveillance.

Je ne puis terminer cet acte de gratitude sans associer aux noms précédents celui de Monsieur Jadin, doyen de la Faculté de Strasbourg. Je lui dois d'avoir été accepté à l'Internat des Hôpitaux, ce qui m'a permis par la suite de préparer, sous la direction de Monsieur Astruc, le concours de 1920. A M. Jadin dont la paternelle et souriante bonté ne s'oublie pas, j'adresse mes sentiments de sincère reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

DOSAGE DES ESSENCES DANS LES EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

On sait que le principe actif des eaux distillées aromatiques est généralement constitué par une essence. Aussi est-il toujours intéressant, je dirai même indispensable, dans l'essai d'un hydrolat, de déterminer sa teneur en essence. Ranwez en 1892 [19] a indiqué un procédé qui lui a permis de doser les essences dans un certain nombre d'eaux distillées du Codex français de 1884 et de la Pharmacopée Belge. Commençons par étudier ce procédé et nous verrons qu'il comporte de sérieuses difficultés opératoires; nous serons ainsi amenés à le modifier.

1° Procédé de Ranwez. Essai critique. — Ranwez indique d'opérer de la façon suivante:

Dans une ampoule à décantation, mettre 200 centimètres cubes d'hydrolat à essayer, 60 grammes de chlorure de sodium pur et 60 centimètres cubes d'éther rectifié; agiter; décanter l'éther; répéter avec 40 centimètres cubes

d'éther, puis une ou deux fois avec 20 centimètres cubes. Réunir les solutions éthérées sur du chlorure calcique desséché; les filtrer et les recevoir dans un matras contenant 5 centimètres cubes d'huile d'olive, préalablement pesé après dessiccation à 100°; agiter. Distiller l'éther en évitant l'ébullition; quand il est presque récupéré, porter le ballon à l'étuve réglée à 35-40°, et activer l'évaporation en insufflant de l'air dans le matras toutes les 5 minutes. Peser de temps en temps et noter le chiffre lorsque le poids est constant. Multiplier ce chiffre par 5 pour avoir le poids d'essence par litre d'hydrolat.

Ce procédé, appliqué à une même eau distillée, *ne donne pas de résultats précis*. Ainsi, lorsque l'on a distillé la presque totalité de l'éther, Ranwez indique de mettre le matras à l'étuve réglée à 35--40° et d'insuffler de l'air toutes les 5 minutes. Il est évident que de l'air parfaitement desséché est indispensable. Pour réaliser un courant d'air sec, j'ai opéré de la façon suivante: j'adaptais au matras un bouchon à deux orifices, dont l'un était en communication avec une trompe à eau et l'autre avec une chandelle de Gay-Lussac à ponce sulfurique. Je pouvais ainsi faire passer le courant d'air sec toutes les 5 minutes.

Malgré ce, l'évaporation des dernières traces d'éther était extrêmement longue et je n'arrivais que très difficilement à un poids constant. Cette même critique avait déjà été faite par Goutal [10] dans sa thèse de Doctorat en Pharmacie; les résultats que j'ai obtenus viennent confirmer son opinion. Je pesais le matras une première fois, à la dernière goutte d'éther distillée, c'est-à-dire avant de mettre à l'étude à 35-40°, puis je faisais passer le courant d'air toutes les 5 minutes et je pesais après demi heure, 1 heure, 2 heures et 6 heures de séjour à l'étuve.

Eau distillée de cannelle:

Quantité d'hydrolat mise en expérience.....	200 cc.
Poids trouvé à la dernière goutte d'éther dist.	0 gr. 357
— après demi heure.....	0 gr. 330
— — 1 heure	0 gr. 319
— — 2 heures	0 gr. 312
— — 6 heures	0 gr. 308

Eau distillée de fleurs d'oranger:

Quantité d'hydrolat mise en expérience.....	200 cc.
Poids trouvé à la dernière goutte d'éther dist.	0 gr. 110
— après demi heure.....	0 gr. 085
— — 1 heure	0 gr. 078
— — 2 heures	0 gr. 074
— — 6 heures	0 gr. 072

Eau distillée de rose:

Quantité d'hydrolat mise en expérience.....	200 cc.
Poids trouvé à la dernière goutte d'éther dist.	0 gr. 098
— après demi heure.....	0 gr. 076
— — 1 heure	0 gr. 067
— — 2 heures	0 gr. 062
— — 6 heures	0 gr. 059

Ces résultats montrent déjà que l'évaporation était défectueuse, mais désirant me rendre compte d'où provenait exactement l'erreur dont était entaché le dosage, j'ai remplacé l'hydrolat par un poids connu d'essence et j'ai simplement distillé la solution: essence, éther et huile. Ici encore, il m'a été difficile, sinon impossible d'arriver à un

poids constant et j'ai mis en évidence que l'*huile retient aussi énergiquement les dernières traces d'éther que l'essence elle-même.* Les expériences effectuées avec des essences diverses et pour une même essence avec des quantités variables sont absolument probantes à cet égard:

Essence de cannelle:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2	Exp. n° 3
Quantité mise en expérience..	0,248	0,362	0,181
Poids trouvé à la dern. goutte d'éther distillée	0,326	0,441	0,242
Poids trouvé après demi heure.	0,282	0,402	0,211
— — 1 heure ...	0,264	0,383	0,194
— — 2 heures ..	0,255	0,373	0,186
— — 6 heures ..	0,252	0,368	0,184

Esence de néroli:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,075	0,123
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,130	0,178
— après demi heure.....	0,098	0,149
— — 1 heure	0,086	0,136
— — 2 heures	0,080	0,128
— — 6 heures	0,078	0,125

Essence de menthe:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,084	0,154
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,141	0,212
— après demi heure.....	0,108	0,183
— — 1 heure	0,094	0,170
— — 2 heures	0,089	0,161
— — 6 heures	0,086	0,157

De ces diverses expériences il résulte que l'huile retient toujours une petite quantité d'éther, quantité qui varie entre 2 et 6 milligrammes après un séjour de 6 heures à l'étuve à 40°.Il est vrai que j'étais obligé d'enlever le matras de l'étuve toutes les 5 minutes pour faire passer le courant d'air sec et que j'opérais alors à la température du laboratoire. Ceci était évidemment une imperfection grave du mode opératoire; pour y remédier, j'ai tout d'abord essayé de faire passer le courant d'air sec dans le matras, celui-ci étant toujours maintenu à la température de 45° et j'ai imaginé l'appareil suivant (fig. 1) :

La fiole d'Erlenmeyer contenant l'huile et la solution éthérée d'essence est plongée dans un bain-marie maintenu à la température constante de 45° et mis en communication avec un réfrigérant relié à un ballon à deux tubulures. On distille ainsi la majeure partie de l'éther, puis on adapte à la fiole d'Erlenmeyer un bouchon à deux orifices, l'un relié au réfrigérant précédent, l'autre à un système désséchant, constitué par un tube à chaux vive et un tube de Liebig à SO^4H^2 concentré. Le ballon où l'on reçoit l'éther distillé est relié par sa tubulure latérale à une trompe à eau. Je réalisais ainsi un courant d'air sec dans la fiole d'Erlenmeyer, celle-ci étant maintenue pendant toute la durée de l'opération à la température de 45°. Le courant d'air doit être lent, c'est-à-dire réglé de telle sorte que l'on puisse compter une à deux bulles par seconde dans le tube de Liebig. Dans une officine où l'on n'aurait pas de trompe à eau à sa disposition, on pourrait très facilement réaliser ce courant d'air lent par simple écoulement d'eau entre deux flacons.

En utilisant cette technique et en opérant toujours sur une essence et non sur une eau distillée aromatique, j'enlevais évidemment la totalité de l'éther retenu par l'huile,

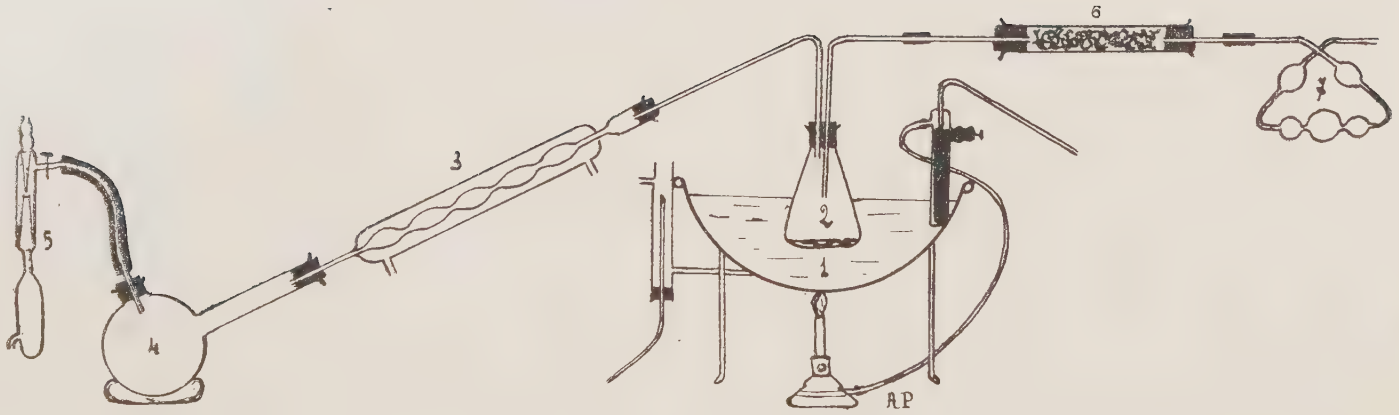

FIG. 1

1 Bain-Marie à temp. constante.	5 Trompe à eau.
2 Fiole d'Erlenmeyer.	6 Tube à chaux vive.
3 Refrigérant.	7 Tube de Liebig à SO^4H^2 conc.
4 Ballon à 2 tubulures.	

mais par contre, j'entraînais une quantité notable d'essence, comme le montrent les résultats suivants:

Essence de cannelle:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,238	0,197
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,278	0,240
— après 2' de cour. d'air sec.	0,242	0,199
— — 4 minutes	0,234	0,194
— — 6 minutes	0,226	0,187

Essence de néroli:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,108	0,141
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,147	0,184
— après 2' de cour. d'air sec.	0,109	0,144
— — 4 minutes	0,103	0,139
— — 6 minutes	0,095	0,130

Essence de menthe:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,097	0,126
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,135	0,165
— après 2' de cour. d'air sec.	0,097	0,127
— — 4 minutes	0,089	0,121
— — 6 minutes	0,081	0,112

N'ayant pas obtenu de résultats satisfaisants avec l'huile d'olive, j'essayais alors de la remplacer par de l'axonge. J'utilisais le mode opératoire précédent, c'est-à-dire que je pesais dans une fiole d'Erlenmeyer environ 5 grammes d'axonge; puis, j'en faisais la tare après des-

siccation à l'étuve à 100°; j'ajoutais un poids connu d'essence et 150 centimètres cubes d'éther. Je distillais l'éther avec l'appareil précédemment décrit. Les diverses expériences ainsi réalisées m'ont montré que l'axonge, tout comme l'huile d'olive, ne retient pas l'essence plus énergiquement que l'éther. Voici d'ailleurs mes résultats:

Essence de cannelle:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,304	0,326
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,352	0,378
— après 2' de cour. d'air sec.	0,309	0,330
— — 4 minutes	0,301	0,321
— — 6 minutes	0,292	0,311

Essence de néroli:

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,122	0,088
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,163	0,121
— après 2' de cour. d'air sec.	0,126	0,089
— — 4 minutes	0,118	0,084
— — 6 minutes	0,111	0,078

J'ai alors pensé que le courant d'air sec continu, quoique lent, était trop fort, et, dans des expériences ultérieures je me suis contenté de faire passer le courant d'air sec 1 minute toutes les 5 minutes. Mais, les résultats obtenus ont été absolument analogues: je n'ai jamais pu arriver à un poids constant et à un instant donné il y avait des pertes en essence.

Essence de cannelle :

	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Quantité mise en expérience.....	0,224	0,271
Poids trouvé à la der. goutte d'éther dist.	0,266	0,319
Poids trouvé après 10 minutes.....	0,230	0,277
— — 20 minutes.....	0,217	0,266
— — 30 minutes.....	0,209	0,257

A la suite de ce nouvel échec, j'ai pensé que du moment que ni l'huile, ni l'axonge ne retenaient l'essence plus énergiquement que l'éther, il était peut-être inutile d'ajouter à la solution éthérée d'essence un corps gras, voire même un adjuvant quelconque. Et j'ai alors simplement distillé la solution éthérée d'essence au moyen de l'appareil que nous avons décrit. Cependant, à la fin de l'évaporation, je ne faisais passer le courant d'air sec que pendant 1 minute, afin de priver simplement d'éther l'atmosphère de la fiole d'Erlenmeyer, sans risquer d'avoir un entraînement d'essence. Enfin, je ne pesais la fiole d'Erlenmeyer qu'après séjour de douze heures à l'exsicateur.

Ce mode opératoire m'a alors donné les meilleurs résultats et *de nombreuses expériences effectuées en partant de poids connus d'essences diverses m'ont permis de retrouver ensuite la quantité exacte d'essence dont j'étais parti.*

Voici mes résultats :

ESSENCES	EXPÉRIENCES	QUANTITÉ D'ESSENCE MISE EN EXPÉRIENCE	QUANTITÉ D'ESSENCE TROUVÉE APRÈS DOSAGE
Essence de canelle .	I	0.325	0.325
Id.	II	0.208	0.207
Id.	III	0.275	0 276
Id.	IV	0.192	0.192
Essence de néroli.	I	0 091	0.092
Id.	II	0.122	0 122
Id.	III	0.164	0.164
Essence de menthe.	I	0.078	0.078
Id.	II	0.102	0 101
Id.	III	0.090	0 090

J'étais donc en possession d'un procédé d'évaporation de l'éther ayant servi à dissoudre l'essence et ce procédé était exempt de toute critique. Je l'appliquai aussitôt au dosage des essences dans les eaux distillées aromatiques, et là encore il me donna d'excellents résultats à la condition d'opérer toujours de façon absolument identique ; aussi vais-je décrire le mode opératoire adopté dans tous ses détails.

2° Procédé de Ranwez modifié. — Dans une ampoule à décantation, mettre 200 centimètres cubes d'hydrolat à essayer, 60 grammes de chlorure de sodium pur et 60 centimètres cubes d'éther rectifié. Agiter cinq fois en imprimant à l'ampoule 50 secousses chaque fois et laissant reposer après chaque agitation. Décanter. Ajouter 40 centimètres cubes d'éther et agiter de la même façon : 50 secousses, cinq fois. Recommencer deux fois avec 20 centi-

mètres cubes d'éther. Réunir les solutions éthérées sur du chlorure calcique desséché et laisser en contact 3 heures, en agitant de temps à autre. Filtrer sur un filtre préalablement lavé à l'éther et recueillir sur du chlorure calcique neuf. Laisser en contact trois heures. Filtrer sur filtre lavé à l'éther et recueillir la liqueur éthérée dans une fiole d'Erlenmeyer tarée après dessiccation à 100°. Rincer le chlorure calcique et le filtre avec deux fois 20 centimètres cubes d'éther (l'éther servant aux lavages doit être préalablement desséché sur du chlorure calcique).

La fiole d'Erlenmeyer est alors portée au bain-marie maintenu à la température constante de 45° et reliée au réfrigérant. A la dernière goutte d'éther on met en communication avec le système desséchant d'une part et la trompe à eau d'autre part. On fait *passer le courant d'air sec et lent pendant une minute;* l'atmosphère de la fiole est ainsi privée d'éther. Si l'on n'a pas de trompe à eau à sa disposition, on réalise ce courant d'air par simple écoulement d'eau entre deux flacons.

On essuie enfin soigneusement les parois de la fiole avec un *linge fin et on abandonne douze heures à l'exsicateur.* On pèse. Le chiffre obtenu multiplié par 5 donne le poids d'essence par litre d'hydrolat.

Ce mode opératoire scrupuleusement suivi m'a toujours donné pour une même eau distillée aromatique des résultats identiques, aux erreurs d'expérience près. Ces erreurs n'ont jamais dépassé 2 milligrammes pour le dosage, c'est-à-dire 10 milligrammes pour un litre d'hydrolat, ce qui peut être considéré comme insignifiant (1).

---

(1) Au moment de mettre sous presse, j'ai eu connaissance d'un travail de Von H. Beckurtz et G. Frerichs [5] sur la détermination de l'huile essentielle dans les eaux distillées. Ce

travail, publié en 1897 dans l'*Apothecer Zeitung,* n'a été signalé dans aucun journal français, tout au moins à ma connaissance. Quoi qu'il en soit, ces auteurs, après avoir reproché au procédé de Ranwez la lenteur de l'évaporation des dernières traces d'éther, proposent une modification qui offre une certaine analogie avec celle que nous venons d'indiquer. Eux aussi suppriment l'huile d'olive, qu'ils jugent inutile, et distillent au bain-marie la solution éthérée d'essence; mais, lorsqu'il ne reste plus dans le matras que 10 à 15 centimètres cubes de liqueur, ils retirent du bain-marie et achèvent l'évaporation de l'éther d'une façon tout à fait différente: ils indiquent d'adapter au matras un bouchon à deux orifices; dans l'un, on introduit un tube très court relié à la trompe à eau, dans l'autre un tube pénétrant presque jusqu'au niveau de l'éther et relié à un tube à dessiccation de 40 centimètres de longueur, de 1 centimètre et demi de diamètre et rempli aux trois-quarts de $CaCl^2$ et au quart de KOH fondue. Lorsqu'on fait marcher la trompe à eau, il arrive sur la couche d'éther un courant d'air violent et sec; l'évaporation est tellement rapide et le refroidissement produit si intense que la température tombe au-dessous de 0°, ce que l'on reconnaît au revêtement de glace qui se forme à l'extérieur du matras; ce refroidissement évite, d'après les auteurs, toute perte en essence. Lorsque tout l'éther s'est évaporé, l'air qui pénètre dans le matras fait fondre la glace et il faut arrêter l'action de la trompe à eau quand cette dernière a presque complètement disparu. On sèche alors soigneusement avec un linge et on pèse. Pour mieux suivre l'opération, il faut attacher le matras de telle sorte qu'il pende librement et ne repose pas sur la table.

J'ai expérimenté ce procédé en partant de poids connus d'essences diverses (essences de cannelle, menthe, néroli) et j'ai observé qu'il donne des résultats exacts à 1 ou 2 p. 100 près. Cependant, il présente l'inconvénient d'exiger une trompe à eau; on ne pourrait, en effet, réaliser un courant d'air suffisamment violent par simple écoulement d'eau entre deux flacons. Pour cette raison, je préfère la modification que j'ai proposée, puisqu'elle est plus facilement réalisable dans une officine moyennement outillée.

CHAPITRE II

APPLICATION DU PROCÉDÉ DE RANWEZ MODIFIÉ A LA DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN ESSENCE DE QUELQUES EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

Le procédé de Ranwez ainsi modifié m'a permis de déterminer la teneur en essence des eaux distillées aromatiques du Codex de 1908 (eaux de cannelle, menthe, fleurs d'oranger, rose, tilleul, valériane) et des eaux de feuilles d'oranger et de feuilles de géranium, non officinales, mais qui servent si souvent à falsifier les eaux de fleurs d'oranger et de rose.

Les eaux distillées que j'ai utilisées proviennent de la maison Roure-Bertrand fils, de Grasse et les eaux officinales m'ont été certifiées conformes au Codex de 1908.

Voici, réunis dans un tableau, les résultats obtenus :

Tableau

EAUX DISTILLÉES DE	DOSAGES N°s	ESSENCE CONTENUE DANS LES 200 C.C. DU DOSAGE	ESSENCE EN GRAMMES PAR LITRE D'HYDROLAT
Cannelle	I	0.311	1.555
Id.	II	0.310	1.550
Id.	III	0 312	1.560
Id.	IV	0.312	1.560
Menthe.	I	0.075	0.375
Id.	II	0.074	0.370
Id.	III	0.075	0.375
Fleurs d'oranger. . .	I	0 068	0.340
Id.	II	0.067	0.335
Feuilles d'oranger. .	I	0.077	0.385
Id.	II	0 078	0.390
Rose	I	0 053	0.265
Id.	II	0.055	0.275
Feuilles de géranium	I	0.105	0.525
Id.	II	0.105	0.525
Tilleul.	I	0.009	0.045
Id.	II	0.010	0.050
Valériane.	I	0.067	0.335
Id.	II	0.067	0.335

Je ne puis donner comparativement les résultats de Ranwez que pour les eaux distillées de fleurs d'oranger et de rose dont la formule n'a pas été modifiée au Codex de 1908.

	Procédé modifié	Procédé de Ranwez
Eau dist. de fl. d'oranger...	0,340	0,474
Eau dist. de rose.....	0,270	0,457

Ces écarts entre les deux procédés n'ont rien qui doivent nous surprendre puisque nous avons vu que dans le

procédé de Ranwez, tel qu'il a été décrit par l'auteur, l'huile d'olive retient une certaine quantité d'éther.

Le dosage des essences ainsi effectué peut rendre de grands services dans l'essai des eaux distillées officinales : il peut permettre tout d'abord de déceler la dilution d'un hydrolat quelconque avec de l'eau distillée simple, si l'on trouve une teneur en essence inférieure à celle donnée dans le tableau précédent. Dans un cas plus particulier, on peut également soupçonner la falsification d'une eau de rose avec une eau de géranium, si l'on trouve une teneur en essence supérieure ; on voit en effet que l'eau de rose ne renferme par litre que 0 gr. 270 d'essence, alors que l'eau de géranium en renferme 0 gr. 525, presque le double.

Enfin, ce procédé de dosage des essences m'a permis d'étudier la conservation des eaux distillées aromatiques, mais ce sujet ne sera traité que dans un prochain chapitre de notre thèse, les indices dont nous allons nous occuper maintenant ayant également servi à cette étude.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

QUELQUES INDICES DES EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

Nous avons déjà vu dans notre Introduction que l'essai des eaux distillées aromatiques est délicat et que le plus souvent on est obligé de se baser sur des caractères purement organoleptiques. Aussi, j'ai essayé de rendre plus précis certains modes d'essai des hydrolats et indiqué un essai nouveau. C'est ainsi que pour chacune des eaux distillées dans lesquelles j'avais dosé les essences, j'ai déterminé trois indices différents: *indice d'acidité, indice d'iode* et *indice de permanganate.*

1° Indice d'acidité. — Nous savons que les eaux distillées aromatiques sont le plus souvent acides à la phénolphtaléine. J'ai transformé cet essai, jusqu'à maintenant purement qualitatif, en un essai quantitatif. On opère pour cela de la façon suivante: à 50 centimètres cubes d'hydrolat à essayer, on ajoute X gouttes d'une solution alcoolique de phénol-phtaléine, puis, goutte à goutte, une solution N/50 de KOH jusqu'à coloration rose persistante.

L'indice d'acidité est donné par le nombre de centimètres cubes de solution N/50 de KOH nécessaire pour saturer 100 centimètres cubes d'hydrolat. Il suffit donc pour obtenir l'indice de multiplier par 2 le nombre de centimètres cubes trouvé dans le dosage.

2° Indice d'iode. — Nous avons vu que les eaux distillées aromatiques sont susceptibles de former avec l'iode des combinaisons incolores, sans action sur l'amidon. Lepage, se basant sur cette propriété, a indiqué un réactif dont la formule est la suivante :

Iode	1 gr.
Iodure de potassium	2 gr.
Eau distillée	97 gr.

On l'utilise en l'ajoutant goutte à goutte à 50 grammes d'eau à essayer jusqu'à coloration jaune persistante et en attendant après chaque goutte que la décoloration ait eu lieu.

J'ai essayé ce procédé et, comme l'avait déjà signalé Goutal, j'ai remarqué qu'il ne donne pas de résultats satisfaisants : l'absorption de l'iode est lente et il faut attendre plusieurs minutes avant que la goutte précédente soit décolorée. Aussi, il est impossible de déterminer d'une façon précise la fin du dosage ; car, si une fois la coloration obtenue, on attend 12 ou 24 heures, on s'aperçoit que la coloration a disparue et il faut souvent pour la faire reparaître ajouter une quantité de solution iodée au moins égale à la quantité primitive.

Un tel mode d'essai ne peut donc pas donner de résultats concordants et il convenait de le modifier.

J'ai tout d'abord pensé à déterminer l'indice d'iode des

eaux distillées aromatiques par un procédé rappelant la méthode de Hübl pour la détermination de l'indice d'iode des matières grasses. Hübl indique de mettre en présence : la matière grasse, une solution de sublimé et un volume connu et en excès de solution iodée, puis après deux heures de contact de titrer l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite de soude. L'addition de sublimé faciliterait la fixation de l'iode par les acides non saturés contenus dans les matières grasses.

Les eaux distillées renfermant des essences et ces essences étant souvent constituées, tout au moins en partie, par des corps non saturés, je pensais, par analogie, que la méthode par excès et l'addition de sublimé pourraient peut-être faciliter également la fixation de l'iode par les essences des hydrolats.

J'ai alors préparé deux solutions :

Solution n° 1 :

Iode	1 gr.
Iodure de potassium.....	5 gr.
Eau distillée q. s. p.....	100 cc.

Solution n° 2 :

Sublimé	1 gr.
Eau distillée q. s. p.....	100 cc.

puis j'ai adopté le mode opératoire suivant : dans un verre de Bohême, mettre 2 centimètres cubes de la solution n° 1 et 2 centimètres cubes de la solution n° 2 ; mélanger, puis ajouter 50 centimètres cubes d'hydrolat à essayer et agiter. Après une durée de contact déterminée, titrer l'excès d'iode au moyen d'une solution N/50 d'hyposulfite de soude.

Dans une première série d'expériences, j'ai fait varier la durée du temps de contact et j'ai observé que la quantité d'iode fixée n'augmentait que très légèrement avec cette durée; voici, d'ailleurs, mes résultats:

Durée du temps de contact	Quantité d'iode fixée, en milligrammes		
	Exp. n° 1	Exp. n° 2	Exp. n° 3
Eau de fleurs d'oranger:			
1/2 heure	9,9	10	9,9
1 heure	10,1	10,1	10
3 heures	10,4	10,4	10,3
6 heures	10,9	11	10,9
12 heures	11,4	11,3	11,4
Eau de rose:			
1/2 heure ...	5,1	5	5
1 heure	5,1	5,2	5,2
3 heures	5,6	5,5	5,6
6 heures	5,8	5,8	5,8
12 heures	6	6,1	6

Mais, la fin du dosage avec certaines eaux distillées, l'eau de fleurs d'oranger par exemple, n'était pas nette, le liquide se recolorant en jaune probablement par suite de la dissociation du composé iodé formé. J'ai voulu alors me rendre compte si cet ennui subsistait encore en supprimant l'addition de sublimé et opérant toujours en présence d'un excès d'iode. Dans ces conditions, la fin de la réaction est d'une netteté absolue, surtout si vers la fin de la décoloration, on ajoute 1 centimètre cube d'empois d'amidon à 1 p. 100.

Pour cette raison, j'ai préféré dans mes expériences ultérieures ne pas ajouter de sublimé et laisser simple-

ment en contact l'hydrolat et la solution iodée en excès, bien que la quantité d'iode fixée en l'absence de sublimé soit légèrement inférieure à celle fixée pendant le même temps en présence de ce corps, ainsi que le montrent les résultats suivants :

Durée du temps de contact	Quantité d'iode fixée, en milligrammes	
	En présence de sublimé	En l'absence de sublimé
Eau de fleurs d'oranger :		
1/2 heure, Expér. n° 1...	9,7	8,7
— Expér. n° 2...	9,8	8,7
12 heures, Expér. n° 1...	11,3	10,6
— Expér. n° 2...	11,3	10,6
Eau de rose :		
1/2 heure, Expér. n° 1...	5,1	4,8
— Expér. n° 2...	5	4,8
12 heures, Expér. n° 1...	6,1	5,6
— Expér. n° 2...	6,1	5,6

J'ai ensuite cherché à déterminer quelle était la durée du temps de contact qui était la plus convenable et j'ai ainsi trouvé qu'après deux heures, la quantité d'iode fixée n'augmente pas sensiblement, ainsi que le montrent les résultats suivants :

Durée du temps de contact	Quantité d'iode fixée, en milligrammes	
	Exp. n° 1	Exp. n° 2
Eau de fleurs d'oranger :		
1 heure	8,8	8,7
2 heures	10,2	10,2
3 heures	10,2	10,2
6 heures	10,3	10,3

Durée du temps de contact	Quantité d'iode fixée, en milligramme Exp. n° 1	Exp. n° 2
Eau de rose:		
1 heure	4,8	4,9
2 heures	5,4	5,5
3 heures	5,5	5,5
6 heures	5,5	5,6
Eau de menthe:		
1 heure	1,9	2
2 heures	2,6	2,6
3 heures	2,6	2,6
6 heures	2,7	2,6

J'ai donc adopté cette durée de deux heures pour le temps de contact, puis j'ai cherché si l'excès d'iode réagissant avait une influence sur la quantité fixée et j'ai pu montrer qu'elle n'en n'avait aucune.

Volume de solution iodée	Quantité d'iode fixée, en milligrammes Eau de fleurs d'oranger	Eau de rose
2 centimètres cubes...	10,4	5
3 — ...	10,3	5
4 — ...	10,4	4,9
5 — ...	10,4	5
10 — ...	10,3	5

Il est donc suffisant pour la majorité des eaux distillées aromatiques d'employer, pour 50 centimètres cubes d'hydrolat, 2 centimètres cubes de solution iodée à 1 pour cent.

Cependant, pour certaines eaux non officinales, telles l'eau de feuilles d'oranger et l'eau de feuilles de géranium, il est nécessaire d'employer un volume double de solution iodée, la quantité d'iode fixée par ces hydrolats étant de beaucoup supérieure à celle fixée par les eaux officinales.

Afin de simplifier les calculs, j'ai préféré pour la détermination de l'indice employer la solution titrée d'iode cinquanti-normale. La solution d'iode et la solution d'hyposulfite de soude se correspondant volume à volume, les calculs sont en effet simplifiés. Dans la majorité des cas, 10 centimètres cubes de la solution d'iode N/50 suffisent et pour les deux cas déjà signalés, il faut en employer 20 centimètres cubes.

Le mode opératoire adopté est donc le suivant: dans un verre de Bohême, mettre 50 centimètres cubes d'hydrolat à essayer, puis 10 centimètres cubes de solution titrée d'iode N/50; agiter; laisser en contact pendant deux heures. Titrer alors l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite de soude N/50, en ajoutant 1 centimètre cube d'empois d'amidon vers la fin de la décoloration. Soit n le nombre de centimètres cubes trouvé; la quantité d'iode fixée, en milligrammes, est donnée par la formule

$$x = (10 - n) \times 2{,}54$$

L'indice s'exprime en milligrammes d'iode fixés par 100 centimètres cubes d'hydrolat. Il suffit donc pour l'obtenir de multiplier par 2 le résultat précédent.

Ce mode opératoire m'a toujours donné pour une même eau distillée des résultats absolument concordants.

3° Indice de permanganate. — J'ai enfin établi pour les eaux distillées aromatiques un autre indice: l'indice de permanganate de potasse. L'action de cet agent chimique sur les hydrolats n'avait jamais été signalée, mais M. Astruc et moi avons pensé qu'un oxydant aussi énergique, agissant si profondément sur les essences, aurait aussi une action très nette sur les eaux distillées. Et en effet, la quantité de permanganate fixée par un hydrolat est beaucoup plus considérable que la quantité d'iode fixée pendant le même temps.

Ici encore, j'ai opéré par la méthode en excès, plus exactement même par la méthode de double excès: à 20 centimètres cubes d'hydrolat à essayer, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau distillée, 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, puis 20 centimètres cubes d'une solution titrée de MnO^4K à 3 gr. 16 par litre. Après un temps de contact déterminé, on dose l'excès de MnO^4K qui n'a pas réagi en ajoutant 20 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammoniaque titrée à 7 gr. 10 par litre, solution qui correspond volume à volume à la solution de MnO^4K employée. On porte au voisinage de l'ébullition, la liqueur se décolore et on titre l'excès d'oxalate au moyen de la solution de MnO^4K. Le nombre de centimètres cubes trouvé correspond exactement à la quantité de MnO^4K primitivement fixée.

Dans une première série d'expériences, j'ai fait varier la durée du temps de contact et j'ai ainsi observé que la quantité de MnO^4K fixée augmente avec cette durée, mais que l'augmentation est relativement faible après deux heures.

Durée du temps de contact	Quantité de MnO^4K fixée, en milligrammes		
	Exp. n° 1	Exp. n° 2	Exp. n° 3
Eau de fleurs d'oranger:			
1 heure	27,2	27,1	27,2
2 —	31,6	31,6	31,5
3 —	33,1	33	33,1
4 —	34,3	34,2	34,3
5 —	34,6	34,5	34,5
6 —	34,5	34,5	34,6
Eau de rose:			
1 heure	8,7	8,8	8,7
2 —	11,6	11,7	11,7
3 —	12,5	12,5	12,6
4 —	13,4	13,3	13,4
5 —	13,7	13,7	13,8
6 —	14	13,9	14
Eau de menthe:			
1 heure	21,8	21,8	21,8
2 —	25,6	25,6	25,6
3 —	26,7	26,6	26,7
4 —	28	27,9	27,9
5 —	28,2	28,2	28,1
6 —	28,4	28,4	28,3

Ainsi, après deux heures de contact, la quantité de permanganate fixée par un hydrolat n'augmente pas de façon considérable. J'ai alors adopté cette durée de deux heures, après avoir vérifié que j'obtenais toujours ainsi des résultats concordants; de nombreuses expériences m'ont

en effet montré qu'une même eau distillée aromatique fixait toujours la même quantité de permanganate, à la condition que la durée du temps de contact soit strictement de deux heures.

Le mode opératoire à adopter est donc bien celui indiqué précédemment, en spécifiant que l'on doit laisser en contact l'hydrolat et la solution de permanganate pendant deux heures très exactement. En multipliant par 3,16 le nombre de centimètres cubes de solution titrée de MnO^4K trouvé, on obtient, en milligrammes, la quantité de MnO^4K fixée par 20 centimètres cubes d'eau distillée.

L'indice s'exprimant en milligrammes de MnO^4K fixés par 100 centimètres cubes d'hydrolat, il suffit pour l'obtenir de multiplier par 5 le résultat précédent.

Il nous faut en terminant signaler le cas un peu particulier de l'eau distillée de cannelle: cet hydrolat fixant une quantité de MnO^4K considérable, nous avons modifié les proportions d'hydrolat et de solution de MnO^4K à mettre en présence et nous avons opéré avec:

Eau distillée	50 cc.
Eau distillée de cannelle.....	10 cc.
SO^4H^2 pur	5 cc.
MnO^4K à 3,16 p. 1000.....	40 cc.

CHAPITRE II

APPLICATION A LA DÉTERMINATION DE CES INDICES DANS QUELQUES EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES

La mise au point des modes opératoires ainsi effectuée pour les indices d'acidité, d'iode et de permanganate, j'ai appliqué ces données aux eaux distillées dans lesquelles j'avais déjà dosé les essences. Voici, réunis dans un tableau, les résultats obtenus; dans une première colonne, j'ai rappelé la quantité d'essence, en grammes, contenue dans 100 centimètres cubes d'hydrolat.

EAUX DISTILLÉES DE	TENEUR EN ESSENCE	INDICE D'ACIDITÉ	INDICE D'IODE	INDICE DE MnO^4K
Cannelle	0.1565	8.2	12.70	764 7.
Menthe	0 0372	1	5 08	105.8
Fleurs d'oranger	0.0340	1 4	27.42	104.2
Feuilles d'oranger	0.0385	0 8	49.26	129.5
Rose	0.0270	2 6	9.64	53.7
Feuilles de géranium	0.0525	4.6	52.82	142.2
Tilleul	0.0050	0 8	0	20 5
Valériane	0 0334	0 4	5 08	25.2

On voit que la détermination de ces indices peut présenter le plus grand intérêt dans l'essai des eaux distillées officinales. Elle peut permettre, tout d'abord, comme le dosage des essences, mais bien plus rapidement et plus simplement, de déceler la dilution d'un hydrolat avec de l'eau distillée simple; dans ce cas, les divers indices se trouvent évidemment diminués.

Elle permet ensuite de soupçonner la falsification d'une eau de fleurs d'oranger avec une eau de feuilles et celle d'une eau de rose, avec une eau de géranium; dans ces deux cas, les indices d'iode et de permanganate se trouvent notablement accrus.

Enfin, la détermination de ces trois indices m'a permis d'étudier avec plus de soin la conservation des eaux distillées aromatiques.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE UNIQUE

INFLUENCE DE LA CONSERVATION DES EAUX DISTILLÉES AROMATIQUES SUR LA TENEUR EN ESSENCE ET SUR LES INDICES ÉTUDIÉS

Les différents auteurs qui ont étudié les altérations présentées par les eaux distillées durant leur conservation, se sont surtout attachés à déterminer les altérations d'origine organique plutôt que celles d'origine physico-chimique. Ils ont montré que les eaux distillées pouvaient être rapidement envahies par des micro-organismes: algues, bactéries et champignons et ils ont déterminé de façon très exacte les genres les plus fréquents. En ce qui concerne les altérations d'ordre physico-chimique ils se sont contentés de dire que la chaleur, la lumière et l'air étaient des causes importantes dans l'altération des médicaments en général et des hydrolats en particulier et que ces agents physiques provoquaient des pertes en principe actif par volatilisation ou oxydation des essences.

L'oxydation des essences a été nettement montrée pour certaines eaux distillées: ainsi, l'eau de laurier-cerise voit son aldéhyde benzoïque se transformer en acide benzoïque; l'eau de cannelle son aldéhyde cinnamique en acide

cinnamique; enfin l'eau de fleurs d'oranger est le siège de la formation d'acide acétique, l'acidification devenant telle parfois que cette eau peut attaquer les métaux des récipients qui la contiennent.

En ce qui concerne la volatilisation du principe actif pendant la conservation, la question n'a été mise au point que dans un cas très particulier: l'eau de laurier-cerise. Astruc [1] a étudié en effet de très près la perte en acide cyanhydrique que subissait cet hydrolat pendant sa conservation; il a montré que cette perte est plus importante à la lumière qu'à l'obscurité et en flacons en vidange qu'en flacons pleins. Il a conclu en indiquant que l'eau de laurier-cerise doit être conservée à l'abri de la lumière, en bouteilles pleines, de petites dimensions et parfaitement bouchées.

J'ai voulu étendre ce travail à toutes les autres eaux distillées officinales et voir s'il y avait perte en principe actif, c'est-à-dire en essence. J'ai cru également intéressant d'examiner ce que devenaient pendant la conservation les indices étudiés dans le chapitre précédent.

J'ai fait cette étude en conservant les différentes eaux distillées, comparativement à la lumière et à l'obscurité, en flacons pleins et en flacons en vidange. Les flacons exposés à la lumière ont été mis sur une étagère du laboratoire, de telle façon que les rayons lumineux ne puissent les atteindre directement. Les flacons mis à l'obscurité ont été placés dans une caisse hermétiquement close, enfermée elle-même dans une armoire du laboratoire. J'ai utilisé pour les flacons pleins, des flacons en verre blanc de 250 centimètres cubes, complètement remplis et parfaitement bouchés avec de très bons bouchons de liège. Pour les flacons en vidange, je me suis servi de flacons en verre blanc de 500 centimètres cubes, remplis à moitié; ces derniers

flacons ont été débouchés tous les deux ou trois jours, pendant quelques secondes, de façon à se placer dans les conditions moyennes d'usage des flacons en vidange dans les pharmacies.

J'ai ainsi mis en expérience pour chaque eau distillée les flacons suivants:

A la lumière:

1 flacon plein conservé pendant 3 mois.
1 flacon en vidange conservé pendant 1 mois.
1 flacon en vidange conservé pendant 3 mois.

A l'obscurité:

1 flacon plein conservé pendant 3 mois.
1 flacon en vidange conservé pendant 1 mois.
1 flacon en vidange conservé pendant 3 mois.

Après la durée de conservation voulue, j'ai déterminé pour chaque expérience:

1° La teneur en essence, par le procédé de Ranwez modifié et en opérant seulement sur 100 centimètres cubes;

2° L'indice d'acidité, sur 50 centimètres cubes;

3° L'indice d'iode, sur 50 centimètres cubes;

4° L'indice de MnO^4K, sur 20 centimètres cubes.

J'ai réuni dans les tableaux suivants les résultats obtenus, rapportés à 100 centimètres cubes d'hydrolat:

Tableaux

DÉTERMINATIONS DIVERSES	Au moment de la mise en experience	CONSERVÉE A LA LUMIÈRE			CONSERVÉE A L'OBSCURITE		
		Flacon plein	Flacons en vidange		Flacon plein	Flacons en vidange	
		3 mois	1 mois	3 mois	3 mois	1 mois	3 mois
Eau distillée de Cannelle (Codex 1908)							
Teneur en essence	0 1565	0.1536	0.1518	0.1480	0.1568	0.1546	0.1544
Indice d'acidité	8.2	8.2	6.8	8	7.4	6.4	6.8
Indice d'iode	12 7	6.6	8 6	6.6	9	11 6	10.1
Indice de MnO^4K	786.8	764.7	?	720	761 5	?	780.5
Eau distillée de Menthe (Codex 1908)							
Teneur en essence	0.0372	0.0352	0.0307	0.0304	0 0360	0.0352	0.0352
Indice d'acidité	1	1 8	1.4	3 6	2.6	1.4	3.6
Indice d'iode	5.08	6.08	4 06	5.58	5.08	3.04	4 06
Indice de MnO^4K	105 8	118 5	?	107 4	116.9	?	101.1

DÉTERMINATIONS DIVERSES	Au moment de la mise en expérience	CONSERVÉE A LA LUMIÈRE			CONSERVÉE A L'OBSCURITÉ		
		Flacon plein	Flacons en vidange		Flacon plein	Flacons en vidange	
		3 mois	1 mois	3 mois	3 mois	1 mois	3 mois
Eau distillée de Fleurs d'Oranger (Codex 1908)							
Teneur en essence.	0.0340	0.0296	0.0336	0.0264	0.0312	0.0336	0.0280
Indice d'acidité	1.4	2 4	1 6	2.8	2	1 8	5 8
Indice d'iode	27.42	25.40	22.30	15 74	25.40	21 84	17 78
Indice de MnO^4K	104 2	115.3	110.6	99 5	115 3	109	101.1
Eau distillée de Feuilles d'Oranger (non officinale)							
Teneur en essence.	0 0385	0.0376	0.0333	0.0320	0.0384	0.0350	0 0344
Indice d'acidité	0.8	1.6	1.8	4	2.4	1.6	4
Indice d'iode	49.26	46.32	45.20	36.56	46.22	47.24	43.18
Indice de MnO^4K	129.5	143.7	137.4	129.5	142 2	140.6	135.8

DÉTERMINATIONS DIVERSES	Au moment de la mise en expérience	CONSERVÉE A LA LUMIÈRE			CONSERVÉE A L'OBSCURITÉ		
		Flacon plein	Flacons en vidange		Flacon plein	Flacons en vidange	
		3 mois	1 mois	3 mois	3 mois	1 mois	3 mois
Eau distillée de Rose (Codex 1908)							
Teneur en essence	0 0270	0.0264	0 0272	0 0232	0.0264	0.0264	0.0248
Indice d'acidité	2.6	3.2	3.6	8 2	3 8	3 4	6.4
Indice d'iode	9 64	7.10	9.64	5.08	9.64	9.14	4.56
Indice de MnO^4K	53 7	63 2	66.3	75 8	66.3	58 4	67.9
Eau distillée de feuilles de Géranium (non officinale)							
Teneur en essence.	0.0525	0.0496	0.0512	0.0464	0.0504	0.0496	0.0480
Indice d'acidité.	4.6	5 2	4.2	6.6	6	5.2	8 4
Indice d'iode	52.82	49.78	50.80	41.14	49.78	50 80	40.64
Indice de MnO^4K	142.2	165.9	151.6	156.4	172.3	151.6	158 0

DÉTERMINATIONS DIVERSES	Au moment de la mise en expérience	CONSERVÉE A LA LUMIÈRE			CONSERVÉE A L'OBSCURITÉ		
		Flacon plein	Flacons en vidange		Flacon plein	Flacons en vidange	
		3 mois	1 mois	3 mois	3 mois	1 mois	3 mois
Eau distillée de Tilleul (Codex 1908)							
Teneur en essence.	0.0050	0.0040	0.0040	0.0024	0.0048	0.0048	0.0032
Indice d'acidité.	0.8	2	1.4	4	2.2	1.6	3
Indice d'iode	0	2.54	1.00	2.54	0	1.00	1.00
Indice de MnO^4K	20.5	31.6	30 0	34.7	31 6	26.8	33.1
Eau distillée de Valériane (Codex 1908)							
Teneur en essence.	0.0334	0 0320	0 0320	0.0280	0 0328	0 0328	0.0296
Indice d'acidité.	0.4	0.8	0 2	1.6	0.6	0.6	1.2
Indice d'iode	5 08	4 06	3.04	1.52	4.56	3.04	2.54
Indice de MnO^4K . t	25.2	33.1	33.1	41.0	28.4	34 7	39.5

L'examen des tableaux précédents m'amène à formuler quelques conclusions relatives à chacune des questions considérées dans cette étude de la conservation des eaux distillées aromatiques :

1° *Teneur en essence.* — Dans tous les cas, il y a perte en essence, mais cette perte est plus considérable dans les flacons conservés à la lumière que dans ceux conservés à l'obscurité, plus considérable également dans les flacons en vidange que dans les flacons pleins. Enfin, cette perte s'accentue avec le temps.

2° *Indice d'acidité.* — En flacons pleins, les variations observées sont de peu d'importance. En flacons en vidange, l'indice d'acidité augmente ; cette augmentation, peu sensible après un mois de conservation, est au contraire très nette après trois mois. La lumière et l'obscurité ne paraissent pas influer sur ces résultats.

3° *Indice d'iode.* — En flacons pleins, on observe une faible diminution de l'indice d'iode. En flacons en vidange cette diminution est un peu plus sensible et s'accentue légèrement avec le temps. L'exposition à la lumière ou à l'obscurité ne paraît pas avoir grande importance.

4° *Indice de MnO^4K.* — Cet indice montre une tendance manifeste à l'élévation, dans tous les modes de conservation, aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité, aussi bien en flacons pleins qu'en flacons en vidange.

CONCLUSIONS

Sous forme de conclusions, je vais mettre en évidence les idées générales qui se dégagent de mon travail.

Dans une première partie, j'ai étudié le dosage des essences dans les eaux distillées aromatiques; j'ai montré, en particulier, les critiques d'ordre pratique susceptibles d'être faites au procédé de Ranwez. J'ai été amené à modifier celui-ci pour le rendre exécutable dans une officine moyennement outillée et j'ai décrit, avec détails, la technique du mode opératoire nouveau.

L'application de ce procédé m'a permis de donner en un tableau les quantités d'essence contenues dans les eaux aromatiques (officinales ou non) d'origine sûre, résultats qui peuvent servir de base pour l'essai des échantillons commerciaux.

La deuxième partie applique d'abord aux eaux distillées aromatiques la détermination de l'indice d'acidité et de l'indice d'iode, déjà connus, mais précisés encore dans leur exécution. J'y ajoute l'étude d'un indice non adapté jusqu'ici à cette forme pharmaceutique: l'indice de permanganate.

Ces trois indices ont été déterminés dans les mêmes eaux aromatiques que ci-dessus et ont fourni des chiffres intéressants, pouvant être considérés comme caractéristiques de ces eaux.

Enfin, dans une troisième partie, je rapporte les expériences effectuées sur la conservation, durant un et trois mois, des eaux distillées aromatiques, maintenues à la lumière ou à l'obscurité, en flacons pleins ou en flacons en vidange. Cette conservation provoque des modifications dans la teneur en essence, l'indice d'acidité, l'indice d'iode et l'indice de permanganate. Toutefois, c'est la perte en essence qui fournit les chiffres les plus probants. On ne constate qu'une légère augmentation de l'indice d'acidité, une faible diminution de l'indice d'iode et une tendance très nette à l'élévation de l'indice de permanganate. Cette étude me permet cependant d'étendre à toutes les eaux distillées aromatiques la conclusion à laquelle avait abouti M. le Professeur Astruc pour l'eau de laurier-cerise: *les hydrolats doivent être conservés à l'abri de la lumière, en bouteilles pleines, de petites dimensions et parfaitement bouchées.* C'est avec ce mode de conservation que j'ai, en effet, observé le moins de modifications dans la teneur en essence et les indices étudiés.

Je souligne, en terminant, l'importance des résultats obtenus en ce qui concerne soit la recherche des falsifications (substitution de l'eau de feuilles d'oranger à l'eau de fleurs, de l'eau de géranium à l'eau de rose), soit l'évaluation de l'ancienneté d'une eau distillée pharmaceutique.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1 Astruc (A.). — Sur la perte en acide cyanhydrique que subit l'eau distillée de laurier-cerise durant sa conservation et par traitement au noir animal. *Bull. pharm. Sud-Est,* XVI, 389, 1911, et *Journal de pharm. et de chim.* [7], IV, p. 5, 1911.

2 — Traité de pharmacie galénique. *Maloine, édit.,* 1921.

3 Astruc (A.), Canals (E.) et Serre (J.). — Quelques indices des eaux distillées aromatiques. *Congrès de l'A. F. A. S., Montpellier* 1922, et *Bulletin pharm. Sud-Est,* décembre 1922.

4 Astruc (A.) et Serre (J.). — Dosage des essences dans les eaux distillées aromatiques. *Congrès de l'A. F. A. S. Montpellier* 1922, et *Bull. pharm. Sud-Est,* décembre 1922.

5 Beckurtz (H. von) et Frerichs (G.). — Ueber die Bestimmung des atherischen Oels in destillierten Wassern. *Apoth. Zeit.,* XII, p. 563, 1897.

6 Dupuy (Ed.) et Ribaut (H.). — Cours de pharmacie, 2e édition. *A. Maloine, Paris,* 1902.

7 Duregazzi. — Essai des eaux distillées. *Journal de pharm. et de chim.* [3], XXXVII, p. 365, 1860.

8 Gildemeister (E.). — Les huiles essentielles. *Traduction de Gustave Laloue, d'après la 2e édit. allemande. J.-B. Baillière, Paris,* 1912.

9 Gobley. — Sur les eaux distillées de fleurs et de feuilles d'oranger. *Journ. de pharm. et de chim.* [4] III, p. 249, 1866.

10 Goutal (B.). — Essai sur la cryoscopie des eaux distillées pharmaceutiques. *Thèse Doct. pharm. Montpellier,* 1905.

11 Guibourt. — Observation sur la conservation des eaux distillées, d'après *Journ. de pharm. du Midi,* V, p. 307, 1838.

12 Guillaumont. — Note sur l'eau de fleurs d'oranger et sur les vases dans lesquels on doit la renfermer. *Journal de pharmacie et de chimie* [3], XXXVIII, p. 172, 1860.

13 Huerre (R.). — Applications analytiques des réactions de l'iode sur les corps non saturés. Indice de Hübl et pseudo-indice d'iode des huiles essentielles. *Journ. de pharm. et de chim.* [4], XX, p. 216-250-273, 1919.

14 Juillet (A.). — Sur les altérations des eaux distillées médicamenteuses et les moyens de les obtenir stériles pour en assurer la conservation. *Bull. de pharm. du Sud-Est,* XVIII, p. 603, 1913.

15 — Eaux distillées. Leur composition. Origine des principes qu'elles renferment. *Thèse d'agrégation,* 1914.

16 Marais. — Les eaux distillées (Rapport sur). *Soc. de pharm. de Paris,* 17, IV, 1861; *Journ. de pharmacie et de chim.* [3] XXXIX, p. 355, 1861.

17 — Supplément au rapport sur les eaux distillées en vue de la révision du Codex. *Journ. de pharm. et de chim.* [3], XLV, p. 492, 1864.

18 Menigaut. — Conservation et reposition des médicaments. *Journ. de pharm. du Midi,* II, p. 439, 1834-1835.

19 Ranwez (Fernand). — Sur le dosage des essences dans les eaux distillées aromatiques. *Bull. de l'Ac. roy. de méd. de Belgique* [4], VI, p. 757, 1892.

20 Soubeiran (E.) et Regnault (J.). — Traité de pharmacie, 9e *édit. Maloine, Paris,* 1887.

21 Viron (L.). — Action du réactif sulfo-carbazotique sur les eaux distillées. *Journ. de pharm. et de chim.* [5], XXIII, p. 441, 1891.

En ma qualité de Censeur de tour, j'ai lu la thèse ayant pour titre :
Quelques recherches sur les Eaux Distillées Aromatiques
Par J.-P. Serre

Je pense que la Faculté peut en permettre l'impression.

Montpellier, le 15 mai 1923.
Le Professeur,
ASTRUC.

Vu :

Montpellier, le 16 mai 1923.

Le *Doyen*,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 16 mai 1923.
Le Recteur,
Jules COULET.